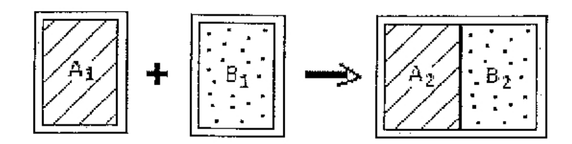
Chapitre 2

RAPPEL DES PRINCIPES FONDAMENTAUX DE LA THERMODYNAMIQUE

I- Principe zéro de la thermodynamique

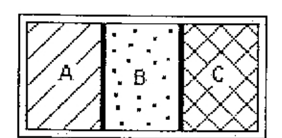
Considérons deux systèmes A et B initialement dans des états thermodynamiques A_1 et B_1, et mettons les en contact thermique. En général, si A_1 est différent de B_1, les systèmes évoluent et tendent plus au moins rapidement vers des états finaux A_2 et B_2.



On dit que les deux systèmes A et B sont en équilibre thermique.
Notons que les états finaux A_2 et B_2 ne sont généralement pas identiques (les volumes massiques sont différents, les pressions sont différentes, etc.).

Enoncé du principe zéro :

« Si deux systèmes thermodynamiques A et B sont en équilibre thermique avec un troisième C, ils sont eux même en équilibre thermique ».



Le principe zéro est une loi empirique établie seulement par des observations expérimentales. Ce principe montre qu'il existe une grandeur commune qui caractérise l'évolution des trois systèmes A, B et C, cette grandeur c'est la température T.

On en déduit que tous les systèmes qui sont en équilibre thermique ont la même température. Inversement, deux systèmes qui ne sont pas en équilibre thermique ont des températures différentes.

Le principe zéro contribue à la définition de l'égalité, dans toute échelle de température et justifie l'utilisation des thermomètres. Son énoncé a été jugé utile à une époque où les autres principes étaient déjà connus et numérotés, or logiquement il devait les précéder, d'où l'appellation zéro.

II- Premier principe de la thermodynamique

1°) Enoncé de base du premier principe

a) Energie interne

On appelle énergie interne U d'un système la somme de tous les types d'énergies dont il est porteur autres que les énergies cinétique et potentielle, tel que le travail W et la chaleur Q échangés avec l'extérieur, l'énergie de masse (relativiste, nucléaire, ...), l'énergie chimique, l'énergie électrique, etc. Ces types d'énergie permettent de distinguer le système par rapport à son centre de masse.

Nous définissons ainsi l'énergie interne totale d'un système par :

$$U_t = U + E_p + E_c$$

Sous forme différentielle : $dU_t = dU + dE_p + dE_c = dU + mgdz + \frac{1}{2}md\left(v^2\right)$

Pour l'unité de masse : $du_t = du + gdz + \frac{1}{2}d\left(v^2\right)$

b) Enoncé

'L'énergie interne totale d'un système isolé est constante'

Comme la mécanique nous enseigne que la somme énergie cinétique + énergie potentielle d'un système isolé (système conservatif) est constante, le premier principe peut aussi s'énoncer :

'L'énergie interne d'un système isolé est constante'.

Ceci ne signifie en aucun cas que l'énergie interne ne peut pas changer de forme, mais que l'interconversion entre deux formes ne s'accompagne ni d'une création ni d'une destruction d'énergie.

Conséquences :

- Il est évident que si le système est fermé mais non isolé, la variation d'énergie interne totale est égale à la somme de toutes les énergies échangées avec l'extérieur lors d'une transformation.

$$dU_t = \delta W + \delta Q$$

avec : $\delta W = \delta W_{mécanique} + \delta W_{électrtique} + \delta W_{chimique} + \ldots$

- L'énergie interne est une fonction d'état. En effet, le principe de conservation implique nécessairement que deux évolutions différentes correspondant à la même transformation entraînent la même variation d'énergie interne. Cette variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final, donc dU est une différentielle totale.

- Le mouvement perpétuel est impossible : aucune machine ne peut fournir du travail indéfiniment sans rien emprunter au milieu extérieur. Pour qu'une machine fonctionne indéfiniment, elle doit parcourir une succession ininterrompue de cycles. Or, sur un cycle :

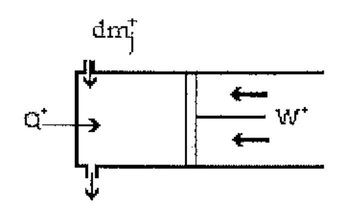
$$\Delta U_t = \Delta U = Q + W = 0,$$

Soit :

$$W = - Q.$$

2°) <u>Enoncé général du premier principe</u>

Considérons un système monophase ouvert, représenté comme suit :



Le transfert de masse entre le système et l'extérieur modifie l'énergie interne totale du système. La variation d'énergie interne totale due au transfert de masse à travers la section S_j est :

$$dU_{tj} = u_{tj} \,.\, dm_j$$

La variation d'énergie interne totale due au transfert de masse est :

$$\sum_j dU_{tj} = \sum_j u_{tj} \,.\, dm_j$$

D'autre part, la force pressante du fluide dans la section S_j (voir figure), met en jeu un certain travail δE_j :



$$\delta E_j = F_j \,.\, d\ell_j = P_j \,.\, S_j \,.\, d\ell_j$$

Or :

$$S_j \,.\, d\ell_j = dV_j = v_j \,.\, dm_j$$

Donc :

$$\delta E_j = P_j \,.\, v_j \,.\, dm_j$$

On constate que le transfert de matière met en jeu un certain travail δE_j de transvasement que l'on doit distinguer des autres formes d'énergie-travail (électrique, magnétique, chimique etc.).

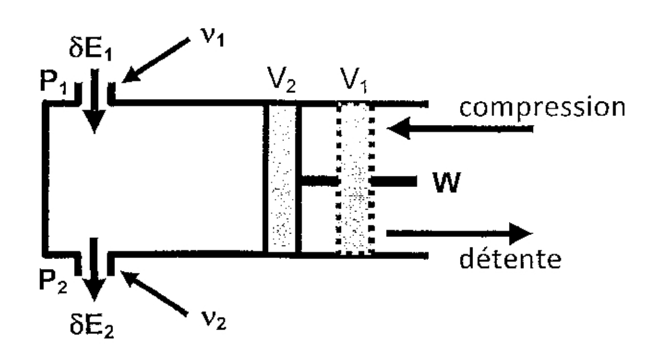
Nous appellerons énergie-travail technique une énergie-travail autre que le travail de transvasement, nous pouvons donc écrire :

$$\delta W = \delta E + \sum_j \delta E_j$$

où δW est l'énergie-travail globale, δE est l'énergie-travail technique et $\sum_j \delta E_j$ l'énergie-travail de transvasement.

Sous l'effet du travail extérieur W, le système subit, à pression constante P, une phase de compression ou de détente (voir figure) :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \delta W = -P \int_{V_1}^{V_2} dV = -P(V_2 - V_1)$$



Si P_1 est la pression d'entrée du système, le travail élémentaire δE_1 donné au fluide lors de l'admission du volume élémentaire v_1 est :

$$E_1 = -P_1 \int_0^{\upsilon_1} d\upsilon = -P_1\upsilon_1$$

De même, pour la phase où le fluide sort du volume υ_2, si P_2 est la pression de sortie du système, le système restitue une énergie travail égale à :

$$E_2 = -P_2 \int_{\upsilon_2}^{0} d\upsilon = P_2\upsilon_2$$

L'énergie travail globale donnée au fluide est alors :

$$W_{total} = W + E_1 + E_2 = W + E_{transvasement}$$

D'où le travail de transvasement :

$$E_{transvasement} = P_2\upsilon_2 - P_1\upsilon_1$$

Dans le cas où le transfert de masse est effectué à travers plusieurs sections S_j, l'expression du premier principe pour un système ouvert s'écrit donc :

$$dU_t = \delta E + \delta Q + \sum_j \delta E_j + \sum_j u_{tj} . dm_j = \delta E + \delta Q + \sum_j P_j . v_j . dm_j + \sum_j u_{tj} . dm_j$$

$$dU_t = \delta E + \delta Q + \sum_j (u_{tj} + P_j . v_j) . dm_j = \delta E + \delta Q + \sum_j h_{tj} . dm_j$$

avec : $h_{tj} = u_{tj} + P_j . v_j$ est l'enthalpie totale massique du fluide qui entre par la section S_j.

Dans le cas général où le système échange de l'énergie-travail technique avec différentes machines, et de l'énergie-chaleur avec différentes sources thermiques, on écrira :

$$dU_t = \sum_k \delta E_k + \sum_i \delta Q_i + + \sum_j h_{tj} . dm_j$$

ou sous forme intégrale :

$$\Delta U_t = \sum_k \int \delta E_k + \sum_i \int \delta Q_i + + \sum_j \int h_{tj} . dm_j$$

D'où l'énoncé général du 1er principe :

l'accroissement de l'énergie interne totale d'un système quelconque est égal à la somme des énergies-travail techniques et des énergies-chaleur reçues par le système ainsi que des enthalpies totales introduites dans le système.

L'expression du premier principe en puissance s'obtient en divisant par dt :

$$\frac{dU_t}{dt} = \sum_k \dot{E}_k + \sum_i \dot{Q}_i + \sum_k h_{ij} . \dot{m}_j$$

$\dot{E}_k$ est la puissance-travail technique reçue par le système de la machine k ;

$\dot{Q}_i$ est la puissance-chaleur reçue par le système de la source thermique i ;

$\dot{m}_j$ est le débit de masse reçu par le système à travers la section S_j.

Dans le cas d'un système ouvert en régime permanent : $\frac{dU_t}{dt} = 0$,

et :

$$\sum_k \dot{E}_k + \sum_i \dot{Q}_i + \sum_k h_{ij} . \dot{m}_j = 0 .$$

III- Second principe de la thermodynamique

1°) Introduction

Le premier principe permet de faire le bilan des transferts d'énergie d'un système subissant des transformations quelconques, mais ne fait aucune différence entre les diverses formes sous lesquelles l'énergie se trouve échangée. Le premier principe considère toutes les transformations comme également possibles. Le deuxième principe permet de préciser le sens dans lequel tendent réellement à évoluer les systèmes, et par suite les conditions dans lesquels aucune transformation ne tend plus à se produire, c'est à dire les conditions d'équilibre stable du système.

Avec l'introduction d'une nouvelle fonction d'état « S » appelée entropie, le second principe fait une distinction fondamentale entre les transformations réversibles et les transformations irréversibles.

2°) Entropie

C'est une fonction extensive notée S telle que :

$$S = \sum_i S_i$$

S_i étant l'entropie du sous système i.

La variation dS de l'entropie S pour un système quelconque s'écrit :

$$dS = \delta S^{e} + \delta S^{i}$$

δS^{e} : contribution due aux opérations externes :

$$\delta S^{e} = \delta S^{q} + \delta S^{m}$$

δS^{q} : contribution due au transfert-chaleur entre le système et l'extérieur ;

δS^{m} : contribution due au transfert de matière entre le système et l'extérieur ;

δS^{i} : contribution due aux opérations internes :

$$\delta S^{i} = \delta S^{r} + \delta S^{t} + \delta S^{j}$$

δS^{r} : contribution due à une dissipation interne (frottement interne) ;

δS^{t} : contribution due à une dévalorisation (transfert-chaleur avec chute de température) ;

δS^{j} : contribution due à toutes les autres irréversibilités internes, liées notamment aux phénomènes de diffusion, de réactions chimiques, de conduction électrique.

La variation d'entropie du système s'écrit donc :

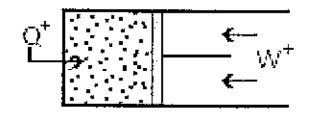
$$dS = \delta S^{q} + \delta S^{m} + \delta S^{r} + \delta S^{t} + \delta S^{j}$$

Nous ne considérons dans ce cours que les irréversibilités dues aux phénomènes de dissipation et dévalorisation, nous négligerons donc par la suite δS^{j}.

Définissons les autres contributions δS^{q}, δS^{m}, δS^{r} et δS^{t}.

a) Système monophase fermé avec transfert de travail et de chaleur

La variation d'entropie due au transfert-chaleur entre le système et l'extérieur est définie par : $\delta S^{q} = \dfrac{\delta Q}{T}$

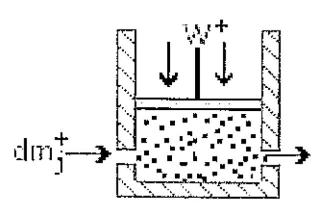


T étant la température commune au système et au milieu extérieur avec qui le système échange de l'énergie-chaleur, le long de la frontière qui sépare les deux milieux. Cela sous-entend que le transfert-chaleur avec l'extérieur se fait réversiblement.

b) Système monophase ouvert adiabate avec transfert e masse et de travail

La variation d'entropie due à un transfert de masse est définie par :

$$\delta S_j^{m} = s_j \, . \, dm_j \quad \text{et} \quad \delta S^{m} = \sum_j s_j \, . \, dm_j$$



dm_j : masse de fluide reçue par le système à travers la section S_j pendant l'intervalle de temps dt ;

s_j : entropie massique du fluide entrant par la section S_j.

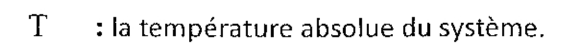
c) Système monophase fermé, adiabate avec transfert de travail

L'augmentation d'entropie due à une dissipation interne est définie par la relation :

$$\delta S^r = \frac{\delta R}{T}$$

δR : énergie mécanique (travail des forces de viscosité) transformée en énergie-chaleur par des frottements ;

T : la température absolue du système.

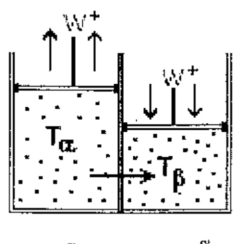


d) <u>Système biphase, fermé, adiabate avec transfert de travail</u>

L'augmentation d'entropie due à une dévalorisation interne se calcule en utilisant l'extensivité de l'entropie :

$$dS = \delta S_\alpha + \delta S_\beta$$

En considérant les 2 phases α et β comme des systèmes distincts (voir figure), le transfert-chaleur de α à β donne lieu donc à une opération externe.



δQ^α_β ou δQ^α_β

δQ^α_β : représente l'énergie-chaleur qui passe de la phase α à la phase β.

Ainsi :

- la phase α reçoit : δQ^β_α $\Rightarrow$ $dS_\alpha = \delta S^q_\beta = \frac{\delta Q^\beta_\alpha}{T_\alpha}$;

- la phase β reçoit : δQ^α_β $\Rightarrow$ $dS_\beta = \delta S^q_\alpha = \frac{\delta Q^\alpha_\beta}{T_\beta}$;

Le système global formé des deux phases étant adiabate :

$$\delta Q^\beta_\alpha = -\delta Q^\alpha_\beta .$$

Ceci suppose que la paroi qui sépare les deux phases est infiniment conductrice de la chaleur. On aura donc :

$$dS = dS_\alpha + dS_\beta = \left(\frac{1}{T_\beta} - \frac{1}{T_\alpha}\right)\delta Q^\alpha_\beta .$$

Nous avons supposé ici que le fluide est non visqueux, le système n'est donc pas dissipatif, et :

$$\delta R_\alpha = \delta R_\beta = 0.$$

L'augmentation d'entropie due à une dévalorisation s'écrit donc :

$$\delta S^t = \left(\frac{1}{T_\beta} - \frac{1}{T_\alpha}\right)\delta Q^\alpha_\beta .$$

e) Cas d'un système quelconque

Le système est constitué par un certain nombre de phases. Chaque phase α est à la température uniforme T_α :

et : $$dS = \delta S^e + \delta S^i = \delta S^q + \delta S^m + \delta S^r + \delta S^t$$

$$\delta S^q = \sum_\alpha \frac{\delta Q_\alpha}{T_\alpha} \qquad \delta S^m = \sum_\alpha \sum_j s_{\alpha j}\, dm_{\alpha j}$$

$$\delta S^r = \sum_\alpha \frac{\delta R_\alpha}{T_\alpha} \qquad \delta S^t = \sum_{\alpha,\beta} \left(\frac{1}{T_\beta} - \frac{1}{T_\alpha}\right) \delta Q_\beta^\alpha$$

Si les différentes parties du système ne sont pas des phases mais des domaines à températures variables, la variation d'entropie est donnée par les relations générales : $\Delta S = S^e + S^i$;

avec : $$S^e = S^q + S^m \quad \text{et} \quad S^i = S^r + S^t + (S^j = 0)$$

$$S^q = \sum_A \int \frac{\delta Q_A}{T_A} \qquad S^m = \sum_A \sum_j \int s_{Aj}\, dm_{Aj}$$

$$S^r = \sum_A \int \frac{\delta R_A}{T_A} \qquad S^t = \sum_{A,B} \int \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A}\right) \delta Q_B^A .$$

3°) Énoncé du second principe

Le deuxième principe peut s'énoncer comme suit :

'La variation d'entropie d'un système thermodynamique quelconque, due aux opérations internes, ne peut être que positive ou nulle'.

Mathématiquement, cet énoncé peut se traduire ainsi :

$$\delta S^i \geq 0 \qquad \text{(J/K)}$$

L'inégalité stricte correspond à une opération irréversible. L'égalité correspond à une opération réversible.

En considérant successivement les cas particuliers où le système n'est le siège que d'une dissipation ou d'une dévalorisation, nous en déduisons les relations :

$$\delta R^\alpha \geq 0$$

et : $$\left(\frac{1}{T_\beta} - \frac{1}{T_\alpha}\right) \delta Q_\beta^\alpha \geq 0$$

Dans le cas particulier d'un système isolé, on a :

$$\delta Q = 0 \quad \Rightarrow \quad \delta S^q = 0 \quad \Rightarrow \quad \delta S^e = 0$$

et : $$dm = 0 \quad \Rightarrow \quad \delta S^m = 0$$

Donc : $dS = \delta S^i \geq 0$.

L'entropie d'un système thermodynamique fermé et adiabate ne peut qu'augmenter ou à la limite rester constante quand le système aura atteint son état d'équilibre.

Remarque :

La relation : $\left(\frac{1}{T_\beta} - \frac{1}{T_\alpha}\right)\delta Q_\beta^\alpha \geq 0$ montre que lors d'un transfert-chaleur :

- si $\delta Q_\beta^\alpha \geq 0$: alors $T_\alpha > T_\beta$;
- si $\delta Q_\beta^\alpha \leq 0$: alors $T_\alpha < T_\beta$.

Ce qui s'explique par le fait que la dévalorisation, qui est toujours un phénomène de transfert-chaleur avec chute de température, correspondant à une diminution du niveau d'énergie. Ceci est en accord avec l'observation courante où l'énergie-chaleur passe toujours du corps le plus chaud au corps le plus froid.

IV- Troisième principe de la thermodynamique

1°) Enoncé

Le second principe ne permet de définir la fonction entropie qu'à une constante près, qu'il s'agisse d'un corps pur ou d'un système plus complexe : la différence d'entropie entre deux états est toujours définie sans ambiguïté, elle peut être évaluée en connaissant l'équation d'état du corps pur et en déterminant sa chaleur spécifique c_v ou c_p.

L'indétermination de la fonction S se répercute sur d'autres fonctions d'état telles que :

- l'énergie libre : $F = U - TS$;
- l'enthalpie libre : $G = H - TS$.

Ceci a incité les physiciens à chercher un état de référence d'un caractère universel pour lever cette indétermination, d'où l'énoncé du 3ème principe :

L'entropie S de tous les corps purs réels, chimiquement homogènes, tend vers une valeur limite finie S_o lorsqu'on s'approche du zéro absolu :

- **la valeur finie S_o est indépendante de la pression P, indépendante des variétés allotropiques du corps lorsque celui-ci en possède plusieurs.**
- **l'entropie d'un corps composé est égale à la somme des entropies des éléments qui le constituent lorsque la température est égale à 0 Kelvin.**

Ce postulat a été complété par Planck en 1906 : ***la valeur finie S_o de l'entropie de tous les corps à 0 K est posée égale à 0.***

$$\Delta S = S - S_0 = \int \frac{c_p}{T} dT$$

Si c_p a une valeur finie, T tend vers 0 K, donc l'intégrale tend vers l'infini.

Nernst, étudiant les chaleurs spécifiques des corps à basse température, montre que les chaleurs spécifiques des corps solides diminuent considérablement à basse température :

- le zéro absolu est une température limite qu'on peut expérimentalement approcher sans jamais l'atteindre ;
- l'utilisation de l'ébullition des liquides sous pression réduite, de la détente adiabate des gaz, permet d'arriver de proche en proche à 4,2 K (température normale d'ébullition de l'hélium) ;
- l'ébullition de l'hélium sous pression réduite permet d'atteindre 1K. Le procédé de la désaimantation adiabate permet de descendre encore plus bas en température.

2°) Conséquences du 3ème principe de la thermodynamique

a) 1ère conséquence (concerne les chaleurs spécifiques)

Les chaleurs spécifiques de tous les corps, mesurées soit à pression constante soit à volume constant, tendent vers zéro quand la température s'approche de 0 K.

Pour les corps solides non métalliques, l'expérience montre qu'à très basse température, c_V varie suivant la loi de Deby :

$$c_V = aT^3$$

$$\Rightarrow \qquad \Delta S = \int_0^T \frac{c_V}{T} dT = \frac{aT^3}{3}$$

Pour les corps solides métalliques, un terme linéaire s'ajoute, et devient prépondérant à très basse température :

$$c_V = aT^3 + bT$$

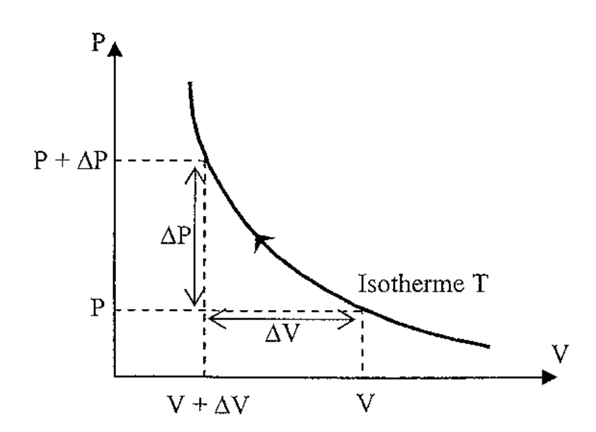
$$\Rightarrow \qquad \Delta S = \int_0^T \frac{c_V}{T} dT = \frac{aT^3}{3} + bT$$

b) 2ème conséquence (concerne les coefficients thermoélastiques)

Considérons un fluide quelconque dont l'équation d'état se met sous la forme générale :

$$f(P,V,T) = 0$$

En comprimant le fluide en faisant passer sa pression de P à P + ΔP ($\Delta P > 0$), le volume passe alors de V à V + ΔV ($\Delta V < 0$).



Le rapport $\frac{\Delta V}{\Delta P}$ représente la pente moyenne entre l'état initial et l'état final.

Afin que ce rapport puisse traduire la propriété d'un matériau plutôt que celle d'une partie de ce matériau, on divise par le volume, de sorte que le rapport $\frac{\Delta V}{V}$ devienne intensif (non additif et indépendant de la quantité de matière).

Pour tenir compte de la diminution du volume quand la pression augmente, on multiplie l'ensemble par le signe « moins », d'où la définition du coefficient de compressibilité moyen :

$$\bar{\chi}_T = -\frac{1}{V}\frac{\Delta V}{\Delta P}$$

Si l'on considère désormais une transformation infinitésimale telle que $\Delta P \to 0$, on peut définir :

- le coefficient de compressibilité isotherme :

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\lim_{\Delta P \to 0}\left[\frac{\Delta V}{\Delta P}\right]$$

$$\Rightarrow \qquad \chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

Ce coefficient permet, sous l'effet d'une petite variation de pression δP à température constante, d'accéder à la variation relative de volume :

$$\frac{\delta V}{V} = -\chi_T . \delta P$$

C'est un coefficient positif, assez petit et s'exprime en Pa^{-1}.

On définit de la même façon :

- le coefficient de dilatation à pression constante :

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

qui mesure l'augmentation relative du volume du fluide en fonction de l'augmentation de sa température, lorsque la pression reste constante ;

Si, à pression constante, on augmente la température de T à T + ΔT, le volume augmente de V à V + ΔV.

Le coefficient de dilatation à pression constante permet, sous l'effet d'une petite variation de température δT à pression constante, d'accéder à la variation relative de volume :

$$\frac{\delta V}{V} = \alpha\,.\,\delta T$$

C'est un coefficient positif qui s'exprime en K^{-1}.

A volume constant V = constante, si la pression passe de P à P + ΔP sous l'action d'une élévation de température de T à T + ΔT, on peut définir :

- le coefficient de compression isochore :

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

L'accroissement relatif de pression à volume constant s'exprime par :

$$\frac{\delta P}{P} = \beta\,.\,\delta T$$

C'est un coefficient positif qui s'exprime en K^{-1}.

Dans le cas d'un gaz parfait, l'équation d'état de l'unité de masse s'écrit :

$$f\,(P,V,T) = PV - rT = 0$$

Les coefficients thermoélastiques sont alors :

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{P}{rT}\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{rT}{P}\right) = \frac{1}{P}$$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{P}{rT}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{rT}{P}\right) = \frac{1}{T}$$

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{V}{rT}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{rT}{V}\right) = \frac{1}{T}$$

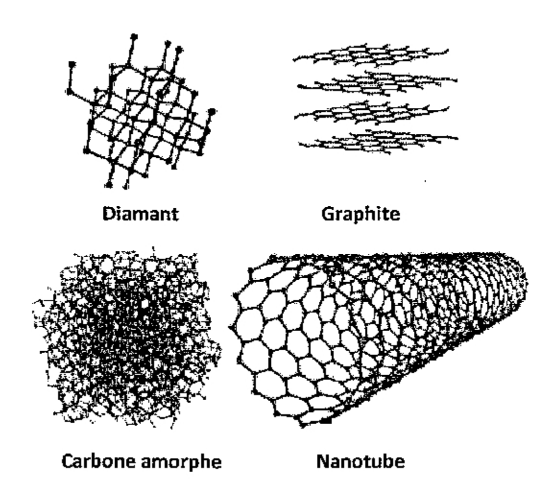
Le coefficient de compression à volume constant β et le coefficient de dilatation thermique à pression constante α de tous les corps tendent vers zéro lorsque la température tend vers 0 K.

Le coefficient de dilatation thermique des solides, connu dans un domaine très large de température, décroît lentement quand T diminue. Au-dessous de 100 K, la décroissance est rapide, et devient négligeable à partir de 20 K : la variation du volume du solide devient indépendante de T.

Donc, à 0 K, la variation d'entropie d'un corps est indépendante du volume et de la pression.

c) 3ème conséquence (concerne l'entropie)

L'allotropie est la particularité qu'ont certains éléments chimiques à prendre plusieurs formes ayant des propriétés physiques différentes. Chaque forme correspond à un état allotropique, comme par exemple : le dioxygène O_2 et l'Ozone O_3 pour l'oxygène, ou le diamant, le graphite et le carbone amorphe pour le carbone :



Un autre exemple concerne l'hélium qui, au-dessous de T = 1,8 K, existe sous forme liquide à basse pression ou à l'état solide à forte pression. Sa chaleur de fusion varie linéairement avec la température pour T > 1,8 K. Pour T < 1,8 K, elle décroît très rapidement, et devient non mesurable pour T < 1 K. La solidification ou la fusion n'entraîne aucun effet calorifique.

En général, l'entropie d'un corps à 0 K est indépendante de son état allotropique. La chaleur de changement d'état à 0 K est toujours nulle.

La chaleur massique de changement d'état (chaleur latente) notée ℓ est liée à la variation d'entropie par la relation :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{\ell}{T}$$

Lors d'un changement d'état d'un corps pur (transformation isobare et isotherme), si $S_2 - S_1 = 0$ lorsque T = 0 K, alors $\ell = 0$.

Conclusion :

Comme le premier et le deuxième principe de la thermodynamique, le 3ème principe repose sur la vérification de ses conséquences. La plus récente montre un excellent accord qui existe entre les valeurs absolues de l'entropie des gaz déterminée expérimentalement et celles calculées par la thermodynamique statistique.

On peut être amené à admettre que S constitue la mesure du désordre :

le zéro absolu correspond à l'ordre parfait et à l'immobilité complète des atomes.

* * * * * * * * * * * * * * * * * *